






MICROEMULSION ALL PURPOSE LIQUID CLEANING COMPOSITION**Publication number:** DE3716526**Publication date:** 1987-11-26**Inventor:** LOTH MYRIAM (BE); BLANVALET CLAUDE (BE);
VALANGE BAUDOUIN (BE)**Applicant:** COLGATE PALMOLIVE CO (US)**Classification:**

- international: *C11D1/83; C11D3/43; C11D3/50; C11D10/04;
C11D17/00; C11D1/02; C11D1/06; C11D1/14;
C11D1/22; C11D1/66; C11D1/72; C11D1/83; C11D3/43;
C11D3/50; C11D10/00; C11D17/00; C11D1/02;
C11D1/66; C11D1/72; (IPC1-7): B01F17/14; B01F17/38;
B01F17/42; B01F17/44; B01F17/00; C11D17/08;
C11D1/02; C11D1/06; C11D1/08; C11D1/34; C11D1/68;
C11D1/72; C11D1/722; C11D17/00*

- european: C11D1/83; C11D3/43; C11D3/50; C11D10/04;
C11D17/00B3M

Application number: DE19873716526 19870516**Priority number(s):** US19860866029 19860521**Also published as:**

 US5075026 (A1)
 PH26507 (A)
 NL8701215 (A)
 MX169901 (A)
 LU86888 (A)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE3716526

Abstract of corresponding document: **US5075026**

An improvement is described in microemulsion compositions containing an anionic detergent, one of the specified cosurfactants, a hydrocarbon ingredient and water which comprises the use of a water-insoluble odoriferous perfume as the essential hydrocarbon ingredient in a proportion sufficient to form either a dilute o/w microemulsion composition containing, by weight, 1% to 10% of an anionic detergent, 2% to 10% of cosurfactant, 0.4% to 10% of perfume and the balance water or a concentrated microemulsion composition containing, by weight, 18% to 65% of anionic and nonionic detergent, 2% to 30% of cosurfactant, 10% to 50% of perfume and the balance water which upon dilution with water will yield said dilute o/w microemulsion composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 37 16 526 C 2

51 Int. Cl.⁷:
C 11 D 1/02

21 Aktenzeichen: P 37 16 526.7-41
22 Anmeldetag: 16. 5. 1987
43 Offenlegungstag: 26. 11. 1987
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 15. 3. 2001

DE 37 16 526 C 2

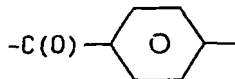
Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität:
866029 21. 05. 1986 US
73 Patentinhaber:
Colgate-Palmolive Co., New York, N.Y., US
74 Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 20354 Hamburg

72 Erfinder:
Loth, Myriam, St. Nicolas, BE; Blanvalet, Claude,
Angleur, BE; Valange, Baudouin, Gembloux, BE
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
GB 21 44 763 A
US 45 11 488
EP 00 80 749 A1
EP 00 40 882 A1

54 Stabile Öl-in-Wasser-Mikroemulsion

57 Stabile Öl-in-Wasser-Mikroemulsion, aus
– 1- bis 10 Gew.-% wasserlöslichem anionischem Tensid
oder 2-20 Gew.-% eines Gemisches aus wasserlöslichem
anionischen und wasserlöslichem nichtionischen Tensid
– 2-10 Gew.-% eines Cotensids ausgewählt aus der Gruppe von
Polypropylenglykolethern,
Monoalkylethern und Estern von Ethylenglykol oder Propylenglykol der Formeln $RO(X)_nH$ und $R_1O(X)_nH$, worin R C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet, R₁ für eine C₂- bis C₄-Acylgruppe steht, X (CH₂CH₂O) oder (CH₃CHCH₂O) bedeutet und n eine Zahl von 1 bis 4 ist,
aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül,
C₉- bis C₁₅-Alkyletherpolyethenoxycarbonsäuren der Strukturformel $R(OC_2H_4)_nCOOH$, worin R C₉- bis C₁₅-Alkyl darstellt, n eine Zahl von 4 bis 12 bedeutet und X für -CH₂-, -C(O)R₁- und/oder



steht wobei R₁ eine C₁- bis C₃-Alkylengruppe ist und die anionische Carboxylatform nicht anwesend ist, und Mono-, Di- und Triethylphosphat,
– 0,4 bis 10 Gew.-% von nicht wasserlöslichem, 0 bis 80 Gew.-% Terpene enthaltendem, duftendem Parfum, und
– Wasser, sowie
– gegebenenfalls anorganischem oder organischem Salz eines mehrwertigen Metalls,
wobei keine Builder oder Solubilisierungsmittel vorhanden sind.

DE 37 16 526 C 2

Die Erfindung betrifft ein verbessertes flüssiges, vor allem zur Reinigung harter Oberflächen geeignetes Allzweckreinigungsmittel in Form einer Mikroemulsion das Fettschmutz und/oder Badeschmutz wirksam entfernt und ohne Spülen glänzende Oberflächen hinterläßt.

In den vergangenen Jahren haben flüssige Allzweckreinigungsmittel zum Reinigen harter Oberflächen, z. B. von bemaltem Holzwerk und Platten, gefliesten Wänden, Waschbecken, Badewannen, Linoleum- oder Fliesenböden, waschbaren Tapeten etc. weite Verbreitung gefunden. Derartige flüssige Allzweckmittel umfassen klare und trübe wäßrige Gemische wasserlöslicher Tenside und wasserlöslicher Buildersalze. Bei den bekannten flüssigen Allzweckreinigungsmitteln war es bevorzugt, anorganische Phosphatbuildersalze anzuwenden, um eine Reinigungswirkung zu erzielen, die der von granulierten oder pulverförmigen Allzweckreinigungsmitteln vergleichbar war. Solche bekannten phosphathaltigen Zusammensetzungen sind beispielsweise in den US-PS'en 2 560 839, 3 234 138, 3 350 319 sowie in GB-PS 1 223 739 beschrieben.

Es wurden auch bereits verbesserte flüssige Allzweckreinigungsmittel vorgeschlagen, die aus Gründen des Umweltschutzes geringere Konzentrationen an anorganischen Phosphatbuildersalzen bzw. keine Phosphatbuildersalze enthielten. Ein besonders brauchbares selbststrübendes flüssiges Reinigungsmittel dieses Typs ist in US-PS 4 244 840 beschrieben.

Diese bekannten flüssigen Allzweckreinigungsmittel mit Gehalt an Buildersalzen oder äquivalenten Substanzen haben jedoch die Tendenz, Filme, Flecken oder Streifen auf gereinigten nicht gespülten Oberflächen, besonders auf glänzenden Oberflächen, zu hinterlassen. Daher machen derartige Flüssigkeiten ein gründliches Spülen der gereinigten Oberflächen notwendig, was für den Verbraucher unangenehm und zeitraubend ist.

Um ein flüssiges Allzweckreinigungsmittel ohne die genannten Nachteile zu schaffen, wurde gemäß US-PS 4 017 409 vorgeschlagen, ein Gemisch aus Paraffinsulfonat mit einer geringeren Konzentration an anorganischem Phosphatbuildersalz zu verwenden. Diese Zusammensetzungen sind jedoch im Hinblick auf den Schutz der Umwelt wegen ihres Phosphatgehalts nicht befriedigend. Eine andere Alternative für phosphatfreie flüssige Allzweckreinigungsmittel bestand darin, eine größere Menge eines Gemischs aus anionischen und nicht-ionischen Tensiden mit geringeren Mengen Glykolether als Lösungsmittel und organischem Amin zu verwenden, wie in US-PS 3 935 130 angegeben. Auch dieser Vorschlag war nicht zufriedenstellend, die zur Reinigung benötigten hohen Konzentrationen an organischen Tensiden haben eine Schaumbildung zur Folge und machen wiederum ein gründliches und unerwünschtes Spülen notwendig.

Eine andere Formulierung von flüssigen Allzweckreinigungsmitteln oder Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, bei der die Homogenität und Klarheit des Produkts wesentlich waren, umfaßt die Bildung von Öl-in-Wasser (O/W)-Mikroemulsionen, die eine oder mehrere oberflächenaktive reinigende Verbindungen bzw. Tenside, ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel (meist ein Kohlenwasserstoff), Wasser und ein "Cotensid" zur Gewährleistung der Stabilität des Produkts enthalten. Definitionsgemäß ist eine O/W-Mikroemulsion eine sich spontan bildende kolloidale Dispersion von "Öl"-Phasenteilchen mit einer Teilchengröße in dem Bereich von etwa 25 Å bis etwa 800 Å in einer kontinuierlichen wäßrigen Phase. Wegen der extrem kleinen Teilchengröße der dispergierten Ölphasenteilchen sind Mikroemulsionen lichtdurchlässig und klar und im allgemeinen sehr beständig gegen Phasentrennung.

In den EP'en 0137615, 0137616, 0160762 sowie in US-PS 4 561 991 wurde u. a. bereits die Anwendung von fettentfernenden Lösungsmitteln in O/W-Mikroemulsionen vorgeschlagen. Jede dieser Patentschriften lehrt auch die Anwendung von mindestens 5 Gew.-% fettentfernendem Lösungsmittel.

Aus der GB 2144763 A ist bekannt, daß Magnesiumsalze die Fähigkeit organischer Fettlöser wie der Terpene zur Fettentfernung in als flüssige Reinigungsmittel dienenden O/W-Mikroemulsionen verbessern. Diese Reinigungsmittel benötigen mindestens 5% des Gemischs aus fettlösendem Lösungsmittel und Magnesiumsalz, vorzugsweise mindestens 5% Lösungsmittel (das ein Gemisch aus mit Wasser nicht mischbarem nicht polarem Lösungsmittel mit einem kaum löslichen, etwas polaren Lösungsmittel sein kann) und mindestens 0,1% Magnesiumsalz.

Da jedoch die Menge an mit Wasser nicht mischbaren und wenig löslichen Bestandteilen, die zusammen mit den gesamten aktiven Bestandteilen in einer O/W-Mikroemulsion anwesend sein können, ohne die Stabilität der Mikroemulsion zu beeinträchtigen, ziemlich begrenzt ist (beispielsweise auf etwa 18 Gew.-% der wäßrigen Phase), verringert die Anwesenheit derartig großer Menge an fettentfernendem Lösungsmittel leicht die Gesamtmenge des fetten oder öligen Schmutzes, der von der und in die Mikroemulsion aufgenommen werden kann, ohne daß es zu einer Phasentrennung kommt. Die folgenden repräsentativen Patentschriften betreffen ebenfalls flüssige Reinigungsmittel in Form von O/W-Mikroemulsionen: US-PS'en 4 472 291, 4 40 448 und 3 723 330.

Flüssige Reinigungsmittel, die Terpene wie beispielsweise d-Limonen oder andere fettentfernende Lösungsmittel enthalten, wobei allerdings eine O/W-Mikroemulsionsform nicht erwähnt wird, sind beispielsweise beschrieben in der EP 0080749 A1, GB-PS 1 603 047, GB 2033421 A; US-PS'en 4 017 409, 4 414 128 und 4 540 505. So ist beispielsweise in US-PS 4 414 128 ein wäßriges flüssiges Reinigungsmittel folgender Zusammensetzung (bezogen auf das Gewicht) beschrieben:

(a) etwa 1 bis etwa 20% synthetisches, anionisches, nichtionisches, amphoterisches oder zwitterionisches Tensid bzw. Gemisch derselben;

(b) etwa 0,5 bis etwa 10% eines Mono- oder Sesquiterpens oder Gemisch derselben, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) : (b) in dem Bereich von 5 : 1 bis 1 : 3 liegt; und

(c) etwa 0,5 bis etwa 10% eines polaren Lösungsmittels einer Löslichkeit in Wasser bei 15°C in dem Bereich von etwa 0,2 bis etwa 10%. Andere in den Formulierungen dieses Patents enthaltene Bestandteile umfassen etwa 0,005 bis etwa 2 Gew.-% einer Alkali-, Ammonium- oder Alkanolammoniumseife einer C₁₃- bis C₂₄-Fettsäure; etwa 0,5 bis etwa 13 Gew.-% eines Calciumsequestriermittels; bis zu etwa 10 Gew.-% nicht-wäßriges Lösungsmittel wie Alkohole und Glykolether; und bis zu etwa 10 Gew.-% Hydrotrope, z. B. Harnstoff, Ethanolamine, Salze von Niederalkylarylsulfonaten. Alle in den Beispielen dieses Patents angegebenen Formulierungen enthalten ziemlich große

Mengen an Buildersalzen, die den Oberflächenglanz beeinträchtigen.

In der EP-0 040 882 A1 sind ferner flüssige Reinigungsmittel beschrieben, die Tensid, Terpene, Hydrotrope und polare Lösungsmittel umfassen, wobei keine Mikroemulsionen beschrieben werden. Die Zusammensetzungen enthalten die üblichen Builder und Solubilisierungsmittel, so daß die zuvor genannten Nachteile auch bei diesen Reinigungsmitteln vorliegen.

Aus der US-A-4 511 489 sind auf Limonen basierende Reinigungsmittel bekannt, die als Additive Weichmacher, Sequestrierer und Builder enthalten, so daß auch diesbezüglich die bekannten Nachteile auftreten.

Auch haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung gefunden, daß in Zusammensetzungen, welche die Fettentfernung unterstützende Magnesiumverbindungen enthalten, die Zugabe geringer Mengen an Buildersalzen wie beispielsweise Alkalipolyphosphaten, Alkalicarbonaten, Nitrilotriessigsäuresalzen usw. tendenziell die Bildung stabiler Mikroemulsionssysteme erschwert.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes klares flüssiges Reinigungsmittel in Form einer Mikroemulsion verfügbar zu machen, das sich zum Reinigen harter Oberfläche wie Kunststoff-, Glas- und Metallflächen mit glänzendem Finish eignet.

Zur Lösung dieser Aufgabe werden Mikro-Emulsionszusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1 und 2 vorge schlagen.

Die verbesserten Reinigungsmittel verfügen insbesondere über gute Fähigkeiten zur Entfernung von fettem Schmutz bei Anwendung in unverdünnter (reiner) Form und hinterlassen gereinigte Oberflächen mit Glanz, wobei zusätzliches Spülen oder Wischen nicht oder nur minimal erforderlich wird. Letzteres zeigt sich durch geringe oder nicht sichtbare Rückstände auf den nicht gespülten gereinigten Oberflächen und stellt insofern eine Überwindung der Nachteile der bekannten Produkte dar. Überraschenderweise erhält man diese erwünschten Ergebnisse sogar in Abwesenheit von Polyphosphat oder anderen anorganischen oder organischen Buildersalzen und auch dann, wenn kein oder im wesentlichen kein fettlösendes Lösungsmittel anwesend ist.

Nach einer Ausbildungsform schafft die Erfindung ein beständiges, klares, für harte Oberflächen geeignetes Allzweckreinigungsmittel, das in Form einer im wesentlichen verdünnten Öl-in-Wasser-Mikroemulsion vorliegt und öligen und fettigen Schmutz besonders effektiv entfernt. Die wäßrige Phase der verdünnten O/W-Mikroemulsion enthält auf Gewichtsbasis:

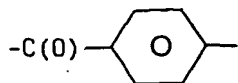
1 bis 10 Gew.-% eines anionischen Tensids als Haupttensid oder 2 bis 20 Gew.-% eines Gemischs aus anionischem und nicht-ionischem Tensid als Haupttenside,

2 bis 10% eines mit Wasser mischbaren Cotensids, das öligen oder fettigen Schmutz entweder begrenzt oder im wesentlichen nicht löst, und ausgewählt ist aus der Gruppe von Polypropylen glykolethern,

Monoalkylethern und Estern von Ethylenglykol oder Propylenglykol der Formeln $RO(X)_nH$ und $R_1O(X)_nH$, worin R C_1 - bis C_4 -Alkyl bedeutet, R_1 für eine C_2 - bis C_4 -Acylgruppe steht, X (CH_2CH_2O) oder (CH_3CHCH_2O) bedeutet und n eine Zahl von 1 bis 4 ist,

aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül,

C_9 - bis C_{15} -Alkyletherpolyethenoxycarbonsäuren der Strukturformel $R(OC_2H_4)_nOXCOOH$, worin R C_9 - bis C_{15} -Alkyl darstellt, n eine Zahl von 4 bis 12 bedeutet und X für $-CH_2-$, $-C(O)R_1-$ und/oder



steht wobei R_1 eine C_1 - bis C_3 -Alkylengruppe ist und die anionische Carboxylatform nicht anwesend ist, und Mono-, Di- und Triethylphosphat,

62 bis 96,6% Wasser, wobei diese Mengen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen sind. Die dispergierte Ölphase der O/W-Mikroemulsion besteht im wesentlichen aus einem mit Wasser nicht mischbaren oder kaum wasserlöslichen Parfum, das 0,4 bis 10 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung ausmacht.

Es ist völlig überraschend, daß obwohl das Parfum per se kein Lösungsmittel für fetten oder öligen Schmutz ist, – selbst wenn manche Parfums oder Duftstoffe tatsächlich bis zu etwa 80% Terpene enthalten können, die als gute Fettlöser bekannt sind – die Zusammensetzungen der Erfindung in verdünnter Form die Fähigkeit besitzen, bis zu dem etwa 10-fachen oder mehr des Gewichts des Parfums an öligem oder fettigem Schmutz zu lösen, welcher von der harten Oberfläche durch die Wirkung der anionischen und nicht-ionischen Tenside gelöst wird, wobei der Schmutz in die Ölphase der O/W-Mikroemulsion aufgenommen wird.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform macht die Erfindung hochkonzentrierte Mikroemulsionszusammensetzungen verfügbar, und zwar in Form einer Öl-in-Wasser (O/W)-Mikroemulsion, die beim Verdünnen mit zusätzlichem Wasser vor dem Gebrauch verdünnte O/W-Mikroemulsionen bilden kann. Allgemein gesprochen enthalten die konzentrierten Mikroemulsionsgemische, bezogen auf das Gewicht, 10 bis 35% an anionischem Tensid als Haupttensid, 8 bis 30% wasserlösliches nichtionisches Tensid, 2 bis 30% Cotensid, 10 bis 50% Parfum und 10 bis 50% Wasser. Die konzentrierten Mikroemulsionen können mit bis zu dem 20-fachen ihres Gewichts an Wasser zur Bildung von O/W-Mikroemulsionen verdünnt werden.

Die Reinigungsmittel der Erfindung liegen in Form einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion gemäß dem ersten Aspekt oder nach Verdünnen mit Wasser gemäß dem zweiten Aspekt vor, wobei die wesentlichen Bestandteile Wasser, Tensid, Cotensid und Parfum sind.

Gemäß Erfindung wird die Rolle des Kohlenwasserstoffs von einem nicht wasserlöslichem Parfum übernommen. Es ist typisch, daß in Zusammensetzungen auf Basis von Wasser die Anwesenheit eines Solubilisierungsmittels, z. B. ein Hydrotrop wie das Alkalisalz von Niedrigalkylarylsulfonat, Triethanolamin, Harnstoff etc. zur Lösung des Parfums erforderlich ist, vor allem bei Parfumkonzentrationen von etwa 1% und mehr, da Parfums im allgemeinen ein Gemisch von

duftenden etherischen Ölen und aromatischen Verbindungen darstellen, die meist nicht wasserlöslich sind. Deshalb werden dadurch, daß man das Parfum in das wäßrige Reinigungsmittel als die Öl-(Kohlenwasserstoff)phase der fertigen O/W-Mikroemulsionszusammensetzung einbaut, mehrere verschiedene wichtige Vorteile erreicht.

Erstens werden die kosmetischen Eigenschaften des fertigen Reinigungsmittels verbessert: Die Zusammensetzungen sind sowohl klar (infolge der Bildung einer Mikroemulsion) als auch stark duftend (infolge des Parfumgehalts).

Zweitens ist es nicht mehr notwendig, Solubilisierungsmittel anzuwenden, die keinen Beitrag zur Reinigung leisten.

Drittens kann man eine verbesserte Fähigkeit zur Fettentfernung bei der reinen (unverdünnten) Anwendung der verdünnten Ausbildungsform oder nach Verdünnung des Konzentrats ohne Builder oder Puffer oder übliche fettlösende Lösungsmittel bei neutralem oder saurem pH und niedrigen Konzentrationen der Aktivbestandteile erzielen, wobei man eine verbesserte Reinigungsleistung auch bei verdünnter Anwendung erreicht.

In der Beschreibung und den Ansprüchen wird der Ausdruck "Parfum" im üblichen Sinn angewandt und umfaßt beliebige nicht wasserlösliche Duftstoffe oder Gemische einschließlich natürlichen (d. h. erhalten durch Extraktion von Blumen, Kräutern, Blüten oder Pflanzen), künstlichen (d. h. ein Gemisch von natürlichen Ölen oder Ölbestandteilen) und synthetischen (d. h. eine einzelne synthetisch hergestellte Substanz oder ein Gemisch derselben) Duftstoffen. Duftstoffe oder Parfums sind meist komplexe Gemenge von Mischungen verschiedener organischer Verbindungen wie Alkoholen, Aldehyden, Ethern, aromatischen Verbindungen und variierenden Mengen etherischer Öle (z. B. Terpene), beispielsweise von etwa 0 bis etwa 80, im allgemeinen von etwa 10 bis 70 Gew.-%, wobei die etherischen Öle selbst flüchtige Duftstoffe sind und auch dazu dienen, die anderen Bestandteile des Parfums zu lösen.

Gemäß Erfindung ist die genaue Zusammensetzung des Duftstoffs nicht von besonderer Bedeutung für die Reinigungswirkung, solange die Kriterien der Nichtmischbarkeit mit Wasser und des angenehmen Geruchs erfüllt sind. Es ist selbstverständlich, daß insbesondere bei Reinigungsmitteln, die im Haushalt angewandt werden sollen, der Duftstoff ebenso wie alle anderen Bestandteile kosmetisch annehmbar sein soll, d. h. nicht toxisch, hypoallergenisch etc.

Der Duftstoff ist in der verdünnten O/W-Mikroemulsion in einer Menge von 0,4 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,6 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,1 Gew.-%, beispielsweise etwa 1,0 Gew.-% vorhanden. Wenn die Duftstoffmenge geringer als etwa 0,4 Gew.-% ist, wird es schwierig, die O/W-Mikroemulsion zu bilden. Wenn der Duftstoff in Mengen über etwa 10 Gew.-% zugefügt wird, steigen die Kosten, ohne daß eine zusätzliche Reinigungswirkung erzielt wird, ja sogar mit einer gewissen Verringerung der Reinigungswirkung insofern, als die Gesamtmenge an fettigem oder öligem Schmutz, die in die Ölphase der Mikroemulsion aufgenommen werden kann, dementsprechend sinkt.

Darüber hinaus ist es, obwohl eine überlegene Fähigkeit zur Fettentfernung mit Duftstoffzusammensetzungen ohne irgendwelche Terpenlösungsmittel erzielbar ist, für die Duftstoffhersteller schwierig, hinreichend preisgünstige Duftstoffzusammensetzungen für Produkte dieser Art (d. h. stark kostensensitive verbraucherorientierte Produkte) herzustellen, die weniger als etwa 20, meist weniger als etwa 30% derartiger Terpenlösungsmittel enthalten. So können (um aufgrund wirtschaftlicher Erwägungen lediglich einen praktischen Hinweis zu geben) die verdünnten O/W-Mikroemulsionsreinigungsmittel der Erfindung häufig sogar 0,2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an Terpenlösungsmitteln enthalten, die über die Parfumkomponente eingebracht sind. Wenn jedoch die Menge an Terpenlösungsmitteln in der Zusammensetzung des Reinigungsmittels geringer ist als 1,5 Gew.-%, beispielsweise bis zu etwa 0,6 oder 0,4 Gew.-% oder weniger, wird eine zufriedenstellende Kapazität zur Entfernung von Fett und Öl durch die erfindungsgemäßen verdünnten O/W-Mikroemulsionen gewährleistet.

So ist bei einer typischen Formulierung einer verdünnten O/W-Mikroemulsion gemäß Erfindung eine 1 Gew.-% Parfum enthaltende 20 ml Probe der O/W-Mikroemulsion in stande, beispielsweise bis zu etwa 2 bis 3 ml fettigen und/oder öligen Schmutz zu lösen und dabei ihre Mikroemulsionsform zu behalten, unabhängig davon, ob das Parfum 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7 oder 0,8 Gew.-% an Terpenlösungsmittel enthält. Mit anderen Worten ist es ein wesentliches Merkmal der Zusammensetzungen der Erfindung, daß die Fettentfernung eine Funktion der Wirkung der Mikroemulsion per se ist und nicht davon abhängt, daß in der Mikroemulsion ein Lösungsmittel vom Typ des "Fettschmutzlösers" an- oder abwesend ist.

Als Haupttensid in den O/W-Mikroemulsionen können beliebige üblicherweise angewandte wasserlösliche anionische Tenside oder Gemische anionischer und nicht-ionischer Tenside in der Erfindung verwendet werden. Der hier gebrauchte Ausdruck "Haupttensid" soll die Klasse an anionischen Tensiden und Mischungen von anionischen und nicht-ionischen Tensiden bezeichnen, welche die Reinigungswirkung gewährleisten, im Unterschied zu der "Cotensid"-Komponente, deren Funktion darin besteht, die Mikroemulsion zu bilden und zu stabilisieren, welche jedoch nicht notwendigerweise ein reinigungsaktives Material sein muß.

Die wasserlöslichen organischen reinigenden Materialien, die zur Bildung der fertigen O/W-Mikroemulsionszusammensetzungen der Erfindung angewandt werden, können aus der Gruppe aus wasserlöslichen, nichtseifigen anionischen Tensiden sowie Mischungen dieser anionischen Tenside mit wasserlöslichen nicht-ionischen und polaren nicht-ionischen Tensiden gewählt werden. In den bevorzugten verdünnten O/W-Mikroemulsionszusammensetzungen wird ein Gemisch von anionischen und nicht-ionischen Tensiden verwendet, wogegen in den Konzentraten das Gemisch von anionischen und nicht-ionischen Tensiden bevorzugt ist.

Geeignete wasserlösliche nichtseifige anionische Tenside sind beispielsweise jene oberflächenaktiven oder reinigenden Verbindungen, die eine organische hydrophobe Gruppe mit im allgemeinen 8 bis 26 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in ihrer Molekülstruktur und mindestens eine wasserlöslich machende Gruppe wie Sulfonat, Sulfat und Carboxylat zur Bildung eines wasserlöslichen Tensids besitzen. Normalerweise enthält der hydrophobe Teil eine C₈-bis C₂₂-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Acylgruppe. Diese Tenside werden in Form wasserlöslicher Salze verwendet, das salzbildende Kation ist im allgemeinen aus der Gruppe aus Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium und Mono-, Di- oder Tri-C₂- bis C₃-alkanolammonium, wobei die Natrium-, Magnesium- und Ammoniumkationen bevorzugt sind.

Beispiele für geeignete sulfonierte anionische Tenside sind die bekannten, mit höherem Alkyl substituierten einkernigen aromatischen Sulfonate wie die Höher-Alkylbenzolsulfonate mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen in der höheren Alkylgruppe in gerader oder verzweigter Kette, C₈- bis C₁₅-Alkyltoluolsulfonate und C₈- bis C₁₅-Alkylphenolsulfonate.

Ein bevorzugtes Sulfonat ist Linear-Alkylbenzolsulfonat mit einem hohen Gehalt an 3-(oder höheren)Phenylisomeren und einem dementsprechend geringen Gehalt (gut unter 50%) an 2-(oder niederen)Phenylisomeren, was heißt, daß der Benzolring vorzugsweise hauptsächlich an die 3 oder höhere (beispielsweise 4, 5, 6 oder 7) Stellung der Alkylgruppe gebunden ist und der Gehalt an Isomeren, in denen der Benzolring an die 2- oder 1-Stellung geknüpft ist, dementsprechend gering ist. Besonders bevorzugte Materialien sind in US-PS 3 320 174 beschrieben.

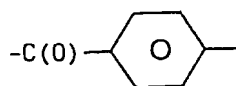
Andere geeignete anionische Tenside sind die Olefinsulfonate einschließlich langkettiger Alkensäulfonate, langkettiger Hydroxyalkansulfonate oder Gemischen von Alkensäulfonaten und Hydroxyalkansulfonaten. Diese Olefinsulfonattenside können in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Schwefeltrioxid (SO_3) mit langkettigen Olefinen hergestellt werden, die 8 bis 25, vorzugsweise 12 bis 21 Kohlenstoffatome aufweisen und der Formel $\text{RCH}=\text{CHR}_1$ entsprechen, worin R eine höhere Alkylgruppe mit 6 bis 23 Kohlenstoffatomen und R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet, wobei ein Gemisch von Sulfonen und Alkensäulfonsäuren gebildet wird, das anschließend zur Überführung der Sulfone in Sulfonate behandelt wird. Bevorzugte Olefinsulfonate enthalten 14 bis 16 Kohlenstoffatome in der R-Alkylgruppe und werden durch Sulfonierung eines α -Olefins erhalten.

Andere Beispiele für geeignete anionische Sulfonat-Tenside sind die Paraffinsulfonate mit etwa 10 bis 20, vorzugsweise etwa 13 bis 17 Kohlenstoffatomen. Primäre Paraffinsulfonate werden durch Umsetzung von langkettigen α -Olefinen und Bisulfiten hergestellt; Paraffinsulfonate, bei denen die Sulfonatgruppe entlang der Paraffinkette verteilt ist, sind in US-PS'en 2 503 280, 2 507 088, 3 260 744, 3 372 188 und in DE-PS 73 50 96 angegeben.

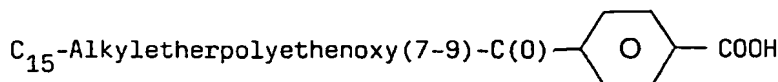
Beispiele für zufriedenstellende anionische Sulfat-Tenside sind die C_8 - bis C_{18} -Alkylsulfatsalze und die C_8 - bis C_{18} -Alkyletherpolyethenoxysulfatsalze der Formel $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n \text{OSO}_3\text{M}$, worin n für 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 5 steht und M ein solubilisierendes Kation der Gruppe aus Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium sowie Mono-, Di- und Triethanolammoniumionen ist. Die Alkylsulfate kann man durch Sulfatieren der durch Reduktion der Glyceride von Kokosnußöl oder Talgöl oder Gemischen derselben erhaltenen Alkohole und Neutralisieren des erhaltenen Produkts gewinnen. Andererseits lassen sich die Alkyletherpolyethenoxysulfate durch Sulfatieren des Kondensationsprodukts von Ethylenoxid mit einem C_8 - bis C_{18} -Alkanol und Neutralisieren des entstandenen Produkts herstellen. Die Alkyletherpolyethenoxysulfate unterscheiden sich voneinander in der Anzahl der Mole an Ethylenoxid, die mit einem Mol Alkanol umgesetzt sind. Bevorzugte Alkylsulfate und bevorzugte Alkyletherpolyethenoxysulfate enthalten 10 bis 16 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe.

Die C_8 - bis C_{12} -Alkylphenyletherpolyethenoxysulfate, die 2 bis 6 Mole Ethylenoxid im Molekül enthalten, sind zur Anwendung in den Zusammensetzungen der Erfindung ebenfalls geeignet. Diese Tenside lassen sich durch Umsetzen eines Alkylphenols mit 2 bis 6 Molen Ethylenoxid und Sulfatieren und Neutralisieren des erhaltenen ethoxylierten Alkylphenols herstellen.

Weitere geeignete anionische Tenside sind die C_9 - bis C_{15} -Alkyletherpolyethenoxycarboxylate der Strukturformel $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n \text{OXC(O)OH}$, worin n für eine Zahl von 4 bis 12, vorzugsweise 5 bis 10 steht und X aus der Gruppe aus CH_2 , $\text{C}(\text{O})\text{R}_1$ und



ist, wobei R_1 eine C_1 - bis C_3 -Alkylengruppe bedeutet. Zu bevorzugten Verbindungen gehören C_9 - bis C_{11} -Alkyletherpolyethenoxy(7-9)- $\text{C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, C_{13} -bis



und C_{10} - bis C_{12} -Alkyletherpolyethenoxy-(5-7) CH_2COOH . Diese Verbindungen können dadurch hergestellt werden, daß man Ethylenoxid mit dem entsprechenden Alkanol kondensiert und dieses Reaktionsprodukt mit Chloressigsäure umsetzt, um die Ethercarbonsäuren herzustellen wie in US-PS 3 741 911 angegeben, oder mit Bernsteinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid. Es ist offensichtlich, daß diese anionischen Tenside entweder in saurer oder in Salzform anwesend sind, was von dem pH der fertigen Zusammensetzung abhängt, wobei das salzbildende Kation das gleiche ist wie bei den anderen anionischen Tensiden.

Von den oben genannten nichtseifigen anionischen Tensiden sind die bevorzugten Tenside die linearen C_9 - bis C_{15} -Alkylbenzolsulfonate und die C_{13} - bis C_{17} -Paraffin- bzw. Alkensäulfonate. Besonders bevorzugte Verbindungen sind Natrium- C_{10} - bis C_{13} -alkylbenzolsulfonat und Natrium- C_{13} - bis C_{17} -alkensäulfonat.

Im allgemeinen liegt die Menge an anionischem Tensid in dem Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% der verdünnten O/W-Mikroemulsionszusammensetzung.

Falls in den Zusammensetzungen der Erfindung wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare nicht-ionische Tenside anwesend sind, werden im allgemeinen die Kondensationsprodukte einer organischen aliphatischen oder alkylaromatischen hydrophoben Verbindung mit hydrophilen Ethylengruppen verwendet. Praktisch kann jede hydrophobe Verbindung, die eine Carboxy-, Hydroxy-, Amido- oder Aminogruppe mit einem freien Wasserstoff am Stickstoff besitzt, mit Ethylenoxid oder dem Polyhydratationsprodukt desselben, Polyethylenglykol, unter Bildung eines nicht-ionischen Tensids kondensiert werden. Darüber hinaus kann die Länge der Polyethenoxykette eingestellt werden, um das erwünschte Gleichgewicht zwischen den hydrophoben und hydrophilen Elementen zu erhalten.

Besonders geeignete nicht-ionische Tenside sind die Kondensationsprodukte aus einem höheren Alkohol mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in gerader oder verzweigter Konfiguration mit etwa 0,5 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10 Molen Ethylenoxid. Eine besonders bevorzugte Verbindung ist C_9 - bis C_{11} -Alkanolethoxylat(5EO), abgekürzt C_9 - bis C_{11} -Alkohol EO 5 : 1 und C_{12} - bis C_{15} -Alkanolethoxylat(7EO), abgekürzt C_{12} - bis C_{15} -Alkohol EO 7 : 1. Diese bevorzugten Verbindungen

dungen sind im Handel von Shell Chemical Co unter den Handelsnamen Dobanol 91-5 und Neodol 25-7 erhältlich.

Andere geeignete nicht-ionische Tenside sind die Polyethylenoxid-Kondensationsprodukte aus einem Mol Alkylphenol mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in einer geraden oder verzweigt-kettigen Konfiguration mit etwa 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 15 Molen Ethylenoxid, beispielsweise die Kondensationsprodukte von Nonylphenol mit 9 Molen Ethylenoxid, Dodecylphenol mit 15 Molen Ethylenoxyd und Dinonylphenol mit 15 Molen Ethylenoxid. Diese Verbindungen sind nicht die am meisten bevorzugten, da sie nicht so leicht bioabbaubar sind wie die oben beschriebenen ethoxylierten Alkanole.

Eine andere gut bekannte Gruppe zufriedenstellender nicht-ionischer Tenside wird unter dem Handelsnamen "Pluronics" verkauft. Diese Verbindungen werden durch Kondensation von Ethylenoxid mit einem hydrophoben Basis-Kondensationsprodukt aus Propylenoxid mit Propylenglykol hergestellt. Das Molekulargewicht des hydrophoben Teils des Moleküls liegt in der Größenordnung von 950 bis 4000, vorzugsweise 1200 bis 2500. Die Addition der Polyoxyethylenreste an den hydrophoben Teil steigert tendenziell die Löslichkeit des gesamten Moleküls. Das Molekulargewicht der Blockpolymeren variiert von 1000 bis 15000, der Polyethylenoxidgehalt kann 20 bis 80 Gew.-% ausmachen.

Noch eine weitere Gruppe zufriedenstellender nicht-ionischer Tenside sind die Kondensationsprodukte eines C_{10} - bis C_{16} -Alkanols mit einer Heteromischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Das Molverhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid liegt bei 1 : 1 bis 4 : 1, vorzugsweise bei 1,5 : 1 bis 3,0 : 1, wobei die Gesamtmenge an Ethylenoxid und Propylenoxid (einschließlich der endständigen Ethanol- oder Propanolgruppe) 60 bis 85, vorzugsweise 70 bis 80% des Molekulargewichts des nicht-ionischen Tensids beträgt.

Vorzugsweise enthält das höhere Alkanol 12 bis 15 Kohlenstoffatome; eine bevorzugte Verbindung ist das Kondensationsprodukt von C_{13} - bis C_{15} -Alkanol mit 4 Molen Propylenoxid und 7 Molen Ethylenoxid. Diese bevorzugten Verbindungen sind im Handel von BASF Co. unter dem Handelsnamen "Lutensol LF" erhältlich.

Ebenfalls geeignet sind die nicht-ionischen Tenside, die man erhält, wenn man das Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin mit Ethylenoxid kondensiert. Zufriedenstellend sind beispielsweise Verbindungen mit einem Gehalt von etwa 40 bis etwa 80 Gew.-% Polyoxyethylen und einem Molekulargewicht von etwa 5000 bis 11000, die man durch Reaktion von Ethylenoxidgruppen mit einer hydrophoben Basisverbindung erhält, welche das Reaktionsprodukt von Ethylendiamin und überschüssigem Propylenoxid ist, wobei dies Basisprodukt ein Molekulargewicht in der Größenordnung von 2500 bis 3000 besitzt.

Die polaren nicht-ionischen Tenside, die anstelle der oben beschriebenen nicht-ionischen Tenside verwendet werden können, sind solche, in denen die hydrophile Gruppe eine semipolare Bindung direkt zwischen zwei Atomen aufweist, beispielsweise $N \rightarrow O$ und $P \rightarrow O$. Zwischen den beiden direkt gebundenen Atomen kommt es zu einer Ladungstrennung, doch besitzt das Tensidmolekül keine Nettoladung und dissoziiert nicht in Ionen.

Geeignete polare nicht-ionische Tenside umfassen offenkettige aliphatische Aminoxide der allgemeinen Formel $R_1-R_2-R_3N \rightarrow O$, worin R_1 ein Alkyl-, Alkenyl- oder Monohydroxyalkylrest mit etwa 10 bis 16 Kohlenstoffatomen ist und worin R_2 und R_3 jeweils aus der Gruppe aus Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Ethanol- und Propanolresten gewählt sind.

Bevorzugte Aminoxide sind die C_{10} - bis C_{16} -Alkyldimethyl- und Dihydroxyethylaminoxide, z. B. Lauryldimethylaminoxid und Laurylmyristyldihydroxyaminoxid. Andere wirksame polare Niotenside sind die entsprechenden offenkettigen aliphatischen Phosphinoxide der allgemeinen Formel $R_1-R_2-R_3P \rightarrow O$, worin R_1 ein Alkyl-, Alkenyl- oder Monohydroxyalkylrest einer Kettenlänge von 10 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, und worin R_2 und R_3 jeweils Alkyl- oder Monohydroxyalkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind. Wie bei den Aminoxiden sind die bevorzugten Phosphinoxide die C_{10} - bis C_{16} -Alkyldimethyl- und Dihydroxyethylphosphinoxide.

Im allgemeinen ist in den bevorzugten verdünnten O/W-Mikroemulsionszusammensetzungen das nicht-ionische Tensid im Gemisch mit dem anionischen Tensid vorhanden. Die Menge an nicht-ionischem Tensid, bezogen auf das Gewicht der fertigen verdünnten O/W-Mikroemulsionszusammensetzung, beträgt 0,1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%. Bei den besonders bevorzugten Zusammensetzungen ist ferner das Gewichtsverhältnis von anionischem Tensid zu nicht-ionischem Tensid in dem Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1, wobei besonders gute Ergebnisse mit einem Gewichtsverhältnis von 1,3 : 1 erzielt werden.

Das Cotensid spielt eine wesentliche Rolle bei der Bildung der verdünnten O/W-Mikroemulsion und den konzentrierten Mikroemulsionszusammensetzungen. Kurz gesagt werden in Abwesenheit des Cotensids das Wasser, das oder die Tenside und das Parfum, wenn sie in entsprechenden Mengen zusammengemischt werden, entweder eine micellare Lösung (geringe Konzentration) oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion gemäß der ersten Ausbildungsform der Erfindung bilden. Wenn man diesem System das Cotensid zugibt, wird die Grenzflächenspannung an der Grenzfläche zwischen den Emulsionströpfchen und der wäßrigen Phase temporär auf einen negativen Wert (Wert unter Null) verringert. Diese temporäre Verringerung der Grenzflächenspannung führt zu einem spontanen Aufbrechen der Emulsionströpfchen und ergibt fortlaufend kleinere Aggregate, bis der Zustand einer transparenten Emulsion kolloidaler Größenordnung, d. h. eine Mikroemulsion gebildet ist. Im Mikroemulsionszustand kommen thermodynamische Faktoren mit verschiedenen Graden an Stabilität bezüglich der gesamten freien Energie der Mikroemulsion ins Gleichgewicht. Einige der involvierten thermodynamischen Faktoren bei der Bestimmung der gesamten freien Energie des Systems sind (1) das Teilchen-Teilchenpotential; (2) die Grenzflächenspannung oder freie Energie (Biegung und Dehnung); (3) die Tröpfchendispersionsentropie und (4) die chemischen Potentialänderungen bei der Bildung. Ein thermodynamisch stabiles System wird erreicht, wenn (2) die Grenzflächenspannung oder freie Energie minimiert und (3) die Tröpfchendispersionsentropie maximiert wird. So besteht die Rolle des Cotensids bei der Bildung einer stabilen O/W-Mikroemulsion darin, (a) die Grenzflächenspannung (2) zu senken und (b) die Struktur der Mikroemulsion zu modifizieren und die Zahl der möglichen Konfigurationen (3) zu erhöhen. Das Cotensid läßt (c) außerdem die "Steifheit" (rigidity) abnehmen.

Vier Verbindungsklassen wurden gefunden, die als Cotenside in Temperaturbereichen von 5°C bis 43°C geeignet sind, nämlich (1) Polypropylenglykolether der Formel $HO(CH_2CHCH_2O)_nH$, worin n eine Zahl von 2 bis 18 ist sowie Monoalkylether und Ester von Ethylenglykol und Propylenglykol der Formeln $RO(X)_nH$ und $R_1O(X)_nH$, worin R C_1 - bis C_4 -Alkyl bedeutet, R_1 für eine C_2 - bis C_4 -Acylgruppe steht, X (CH_2CH_2O) oder (CH_3CHCH_2O) bedeutet und n eine Zahl von 1 bis 4 ist; (2) aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül; (3) die oben er-

wählten Alkyletherpolyethoxycarbonsäuren, wenn die anionische Carboxylatform dieser Verbindung nicht anwesend ist; und (4) Triethylphosphat.

Darüber hinaus können Mischungen von zwei oder mehr der vier Klassen der Cotensid-Verbindungen verwendet werden, wenn spezielle pH-Werte erwünscht sind.

Repräsentative "Glieder", der Polypropylenglykolether umfassen Dipropylenglykol und Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1000, z. B. Polypropylenglykol 400. Andere zufriedenstellende Glykolether sind Ethylenglykolmonobutylether (Butylcellosolve®), Diethylenglykolmonobutylether (Butylcarbitol®), Triethylenglykolmonobutylether, Tetraethylenglykolmonobutylether, Propylenglykoltertiärbutylether, Ethylenglykolmonoacetat und Di-
propylenglykolpropionat.

Repräsentative Vertreter der (2) aliphatischen Carbonsäuren umfassen einbasische und zweibasische C₃- bis C₆-Alkyl- und Alkenylsäuren wie Glutarsäure und Mischungen von Glutarsäure mit Adipinsäure und Bernsteinsäure sowie Mischungen der vorhergehenden Säuren.

Obgleich alle oben erwähnten Glykoletherverbindungen und Säureverbindungen die angegebene Stabilität ergeben, sind die am meisten bevorzugten Tensidverbindungen jedes Typs im Hinblick auf die Kosten und die kosmetischen Eigenschaften (besonders Geruch) Diethylenglykolmonobutylether sowie ein Gemisch von jeweils Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure. Das Verhältnis der Säuren in dem obigen Gemisch ist nicht besonders kritisch und kann zur Erzielung des erwünschten Geruchs modifiziert werden. Um die Wasserlöslichkeit des Säuregemischs zu maximieren, wird im allgemeinen Glutarsäure, die wasserlöslichste dieser drei gesättigten aliphatischen zweibasischen Säuren, als Hauptbestandteil verwendet. Meistens kann man Gewichtsverhältnisse von Adipinsäure : Glutarsäure : Bernsteinsäure von 1-3 : 1-8 : 1-5, vorzugsweise 1-2 : 1-6 : 1-3, beispielsweise 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1, 2 : 2 : 1, 1 : 2 : 1,5, 1 : 2 : 2, 2 : 3 : 2 etc. mit gleichermaßen guten Ergebnissen verwenden.

Noch weitere Klassen an Cotensidverbindungen, die stabile Mikroemulsionszusammensetzungen bei niedrigen und erhöhten Temperaturen liefern, sind die oben erwähnten Alkyletherpolyethencarbonsäuren und die Mono-, Di- und Triethylester von Phosphorsäure wie Triethylphosphat.

Die Menge an zur Stabilisierung der Mikroemulsionen erforderlichem Cotensid hängt natürlich von Faktoren ab wie den Oberflächenspannungscharakteristika des Cotensids, Art und Menge der Haupttenside und Duftstoffe, Art und Menge sämtlicher anderer zusätzlicher Bestandteile, die in der Zusammensetzung anwesend sein können und die auf die oben aufgezählten thermodynamischen Faktoren einen Einfluß haben. Im allgemeinen liefern Mengen an Cotensid in dem Bereich von 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 7, besonders bevorzugt 3,5 bis 6 Gew.-% stabile verdünnte O/W-Mikroemulsionen mit den oben angegebenen Konzentrationen an Haupttensiden und Parfum sowie beliebigen anderen zusätzlichen Bestandteilen wie unten beschrieben.

Es ist ersichtlich, daß der pH der fertigen Mikroemulsion von der Art des Cotensids abhängig ist, wobei die Wahl des Cotensids im Hinblick auf Kosten, kosmetische Eigenschaften, besonders Geruch, erfolgt. Beispielsweise kann man in Mikroemulsionszusammensetzungen, die einen pH in dem Bereich von 1 bis 10 besitzen, entweder Cotenside der Klasse 1 oder der Klasse 4 als einziges Tensid bzw. Cotensid verwenden, doch wird der pH-Bereich auf 1 bis 8,5 verringert, wenn das Salz des mehrwertigen Metalls vorhanden ist. Andererseits kann nur das Cotensid der Klasse 2 als einziges Cotensid verwendet werden, wenn der pH des Produkts unter 3,2 liegt. In gleicher Weise kann man das Cotensid der Klasse 3 als einziges Tensid anwenden, wenn der pH des Produkts unter 5 liegt. Wenn jedoch die sauren Cotenside im Gemisch mit einem Glykolethercotensid verwendet werden, kann man Zusammensetzungen mit einem im wesentlichen neutralen pH (z. B. pH 7 ± 1,5, vorzugsweise 7 ± 0,2) formulieren.

Die Möglichkeit, ohne Builder neutrale und saure Produkte mit Fettentfernungsvermögen herzustellen, ist ein einzigartiges Merkmal der Erfindung, da die bekannten O/W-Mikroemulsionsformulierungen meistens stark alkalisch oder stark builderhaltig oder beides sind.

Zusätzlich zu ihrer hervorragenden Fähigkeit zur Reinigung von fettigem und öligem Schmutz leisten die O/W-Mikroemulsionsformulierungen mit niedrigem pH auch eine hervorragende Reinigung und Entfernung von Seifenschaum und Kalkstein bei reiner (unverdünnter) ebenso wie bei verdünnter Anwendung.

Der letzte wesentliche Bestandteil der Mikroemulsionen der Erfindung ist Wasser. Der Anteil an Wasser in den verdünnten O/W-Mikroemulsionszusammensetzungen liegt im allgemeinen in dem Bereich von 62 bis 96,6, vorzugsweise 79 bis 92,4 Gew.-% der üblichen verdünnten O/W-Mikroemulsionszusammensetzung.

Wie aus der vorhergehenden Beschreibung bereits deutlich ist, sind die flüssigen verdünnten O/W-Mikroemulsions-Allzweckreinigungsmittel der Erfindung besonders wirksam, wenn sie als solche verwendet werden, h. h. ohne weitere Verdünnung mit Wasser, da sich die Eigenschaften der Zusammensetzung als eine O/W-Mikroemulsion am besten in der reinen (unverdünnten) Form zeigen. Gleichzeitig ist aber in Abhängigkeit von dem jeweiligen Gehalt an Tensiden, Cotensiden, Parfum und anderen Bestandteilen ein gewisser Grad an Verdünnung möglich, ohne daß die Mikroemulsion per se gebrochen wird. Beispielsweise können bei den bevorzugten niedrigen Konzentrationen an aktiven Tensiden (d. h. den anionischen und nicht-ionischen Haupttensiden) Verdünnungen bis zu etwa 50% im allgemeinen gut toleriert werden, ohne daß es zu einer Phasentrennung kommt, d. h., der Mikroemulsionszustand wird aufrechterhalten.

Jedoch sind selbst bei Verdünnung in größerem Ausmaß wie beispielsweise bei einer 2- bis 10-fachen oder größeren Verdünnung die erhaltenen Zusammensetzungen immer noch wirksame Reinigungsmittel für fetten, öligen und anderen Schmutz. Außerdem dient die Anwesenheit von Magnesium- oder anderen mehrwertigen Ionen wie z. B. von Aluminium (wie im folgenden eingehender beschrieben wird) dazu, die Reinigungsleistung der Haupttenside bei verdünnter Anwendung zu verstärken.

Andererseits liegt es ebenfalls im Rahmen der Erfindung, hochkonzentrierte Mikroemulsionen zu formulieren, die vor der Anwendung mit zusätzlichem Wasser verdünnt werden. Beispielsweise stellt man konzentrierte Mikroemulsionen durch Vermischen der folgenden Mengen an Haupttensiden, Cotensid, Parfum und Wasser her:

Menge (Gew.%)

Bestandteil	Allgemein	Bevorzugt
Anionisches Tensid	10-35	12-28
Nichtionisches Tensid	8-30	10-20
Cotensid	2-30	4-15
Parfum	10-50	25-45
Wasser	10-50	22-40

15 Solche konzentrierten Mikroemulsionen können durch Vermischen mit bis zu etwa dem 20-fachen oder mehr, vorzugsweise dem etwa 4- bis etwa 10-fachen ihres Gewichts an Wasser unter Bildung von O/W-Mikroemulsionen verdünnt werden, die den oben beschriebenen verdünnten Mikroemulsionszusammensetzungen ähnlich sind. Obwohl der Grad der Verdünnung in geeigneter Weise gewählt wird, um nach der Verdünnung eine O/W-Mikroemulsionszusammensetzung zu erhalten, kann die Zusammensetzung während des Verlaufs der Verdünnung sukzessive sowohl als Mikroemulsion als auch als "Nichtmikroemulsion" vorliegen.

20 Zusätzlich zu den zur Bildung der Mikroemulsionszusammensetzung erforderlichen oben beschriebenen wesentlichen Bestandteile können die Zusammensetzungen der Erfindung häufig und vorzugsweise einen oder mehrere weitere Bestandteile zur Verbesserung der Gesamtwirkung des Produkts enthalten.

Ein solcher Bestandteil ist ein anorganisches oder organisches Salz oder Oxid eines mehrwertigen Metallkations, besonders Mg^{++} . Das Metallsalz oder -oxid gewährleistet verschiedene Vorteile einschließlich verbesserte Reinigungswirkung bei verdünnter Anwendung (insbesondere in Gegenden weichen Wassers) und minimierte Mengen an erforderlichem Parfum zur Herstellung des Mikroemulsionszustands. Magnesiumsulfat ist als Magnesiumsalz wasserfrei oder hydratisiert (z. B. als Heptahydrat) besonders bevorzugt. Gute Ergebnisse wurden auch mit Magnesiumoxid, Magnesiumchlorid, Magnesiumacetat, Magnesiumpropionat und Magnesiumhydroxid erhalten. Diese Magnesiumsalze können zusammen mit den Formulierungen bei neutralem oder saurem pH eingesetzt werden, da Magnesiumhydroxid bei diesen pH-Werten nicht ausfällt.

35 Wenngleich Magnesium das bevorzugte mehrwertige Metall ist, von dem die Salze (inclusive Oxid und Hydroxid) gebildet werden, können auch andere Ionen mehrwertiger Metalle verwendet werden, vorausgesetzt, daß ihre Salze nicht toxisch und in der wäßrigen Phase des Systems bei dem erwünschten pH-Wert löslich sind. So umfassen in Abhängigkeit von solchen Faktoren wie der pH-Wert des Systems, die Art der Haupttenside und des Nebentensids oder Cotensids usw. sowie der Verfügbarkeit und Kostenfaktoren andere geeignete Ionen mehrwertiger Metalle Aluminium, Kupfer, Nickel, Eisen, Calcium etc. Dabei soll beispielsweise beachtet werden, daß mit dem bevorzugten anionischen Tensid, nämlich Paraffinsulfonat, Calciumsalze ausfallen und nicht verwendet werden sollen. Es wurde auch festgestellt, daß die Aluminiumsalze am besten bei pH unter 5 wirken oder wenn eine geringe Menge, beispielsweise etwa 1 Gew.-% Zitronensäure der Zusammensetzung zugegeben wird, die einen neutralen pH-Wert haben soll. Alternativ kann das Aluminiumsalz in einem solchen Fall direkt als Zitrat zugesetzt werden. Das Salz kann unter Anwendung der gleichen Anionenklassen gebildet sein wie für die Magnesiumsalze erwähnt, beispielsweise als Halogenid (z. B. Bromid, Chlorid), Sulfat, Nitrat, Hydroxid, Oxid, Acetat, Propionat etc.

45 In den verdünnten Zusammensetzungen wird die Metallverbindung vorzugsweise in einer für ein stöchiometrisches Gleichgewicht zwischen dem anionischen Tensid und dem Kation des mehrwertigen Metalls ausreichenden Menge zugesetzt: Beispielsweise werden je Gramm-ion Mg^{++} 2 Gramm-Mole Paraffinsulfonat, Alkylbenzolsulfonat etc., dagegen je Gramm-ion Al^{3+} 3 Gramm-Mole anionisches Tensid anwesend sein. Im allgemeinen wird die Menge des mehrwertigen Salzes so gewählt, daß ein Äquivalent der Verbindung 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,9 bis 1,1 Äquivalente der sauren Form des anionischen Tensids neutralisiert. Bei höheren Konzentrationen an anionischem Tensid liegt die Menge des mehrwertigen Salzes in dem Bereich von 0,5 bis 1 Äquivalenten je Äquivalent anionischem Tensid.

50 Gegebenenfalls enthalten die O/W-Mikroemulsionszusammensetzungen geringe Mengen, z. B. 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,25 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, einer C_8 - bis C_{22} -Fettsäure oder Fettsäureseife als Schaumdämpfer. Die Zugabe der Fettsäure oder Fettsäureseife bringt eine Verbesserung der Spülbarkeit der Zusammensetzung in reiner wie in verdünnter Form. Im allgemeinen ist es jedoch notwendig, den Gehalt an Cotensid zu erhöhen, um die Produktstabilität bei Anwesenheit der Fettsäure oder Seife zu bewahren.

55 Als Beispiele für die Fettsäuren, die als solche oder in Form von Seife anwendbar sind, werden destillierte Kokosnußölfettsäuren, "gemischte pflanzliche" Fettsäuren, z. B. mit einem hohen Prozentsatz an gesättigten, mono- und/oder polyungesättigten C_{18} -Ketten; Oleinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Eicosansäure und dergleichen genannt, wobei im allgemeinen Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen akzeptabel sind.

60 Die flüssigen Allzweckreinigungsmittel der Erfindung können gegebenenfalls auch andere Bestandteile enthalten, entweder um dem Produkt zusätzliche Wirkungen zu verleihen oder um es für den Verbraucher attraktiver zu machen. Die folgenden werden als Beispiel genannt: Färbende Substanzen oder Farbstoffe in Mengen bis zu 0,5 Gew.-%; Bakterizide in Mengen bis zu 1 Gew.-%; Schutzstoffe oder Antioxydationsmittel wie Formalin, 5-Brom-5-nitrodioxan-1,3; 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on; 2,6-Di-tert.butyl-p-cresol etc. in Mengen bis zu 2 Gew.-%; und pH regulierende Substanzen wie Schwefelsäure oder Natriumhydroxid nach Bedarf. Außerdem können, falls opake Mischungen erwünscht sind, bis zu 4 Gew.-% eines Trübungsmittels zugesetzt werden.

In der Endform sind alle flüssigen Allzweckreinigungsmittel klare Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen und bei verringerten und erhöhten Temperaturen stabil. Insbesondere bleiben diese Zusammensetzungen in dem Bereich von 5 bis 50°

DE 37 16 526 C 2

vor allem 10 bis 43°C beständig. Diese Zusammensetzungen haben einen pH in dem sauren oder neutralen Bereich, was von dem beabsichtigten Verwendungszweck abhängt. Die Flüssigkeiten sind leicht gießbar und haben eine Viskosität in dem Bereich von 6 bis 60 centipoises (cps), was bei 25°C mit einem Brookfield RVT Viscometer unter Anwendung einer Drehspindel Nr. 1 bei 20 UpM gemessen wurde. Vorzugsweise wird die Viskosität im Bereich von 10 bis 40 cps gehalten.

Die Zusammensetzungen sind direkt einsatzbereit oder können, wenn erwünscht, verdünnt werden, wobei in jedem Fall kein oder nur minimales Spülen erforderlich ist und im wesentlichen kein Rückstand oder keine Streifen hinterlassen werden. Da die Zusammensetzungen frei von Buildern wie Alkalipolyphosphaten sind, sind sie darüber hinaus umweltfreundlich und liefern einen besseren Glanz auf gereinigten harten Flächen.

Wenn die flüssigen Zusammensetzungen in der reinen Form angewendet werden sollen, können sie unter Druck in einen Aerosol-Behälter oder einen Sprayer vom Pumtyp für die sogenannte Sprüh- und Wischanwendung gepackt werden.

Da die herzustellenden Zusammensetzungen wäßrige flüssige Formulierungen sind, die kein besonderes Vermischen zur Bildung der O/W-Mikroemulsion erfordern, werden sie leicht durch einfaches Kombinieren sämtlicher Bestandteile in einem geeigneten Gefäß oder Behälter hergestellt. Die Reihenfolge des Vermischens der Bestandteile ist nicht von besonderer Bedeutung, im allgemeinen können die verschiedenen Bestandteile nacheinander oder alle auf einmal oder in Form von wäßrigen Lösungen jedes oder aller der Haupttenside zugegeben und die Cotenside können getrennt hergestellt und mit jedem anderen Bestandteil und mit dem Parfum kombiniert werden. Das gegebenenfalls anwesende Magnesiumsalz oder die andere mehrwertige Metallverbindung kann als eine wäßrige Lösung derselben oder direkt zugefügt werden. Die Anwendung erhöhter Temperaturen ist zur Herstellung nicht erforderlich, Zimmertemperatur ist ausreichend.

Die folgenden Beispiele erläutern die flüssigen Reinigungsmittel der Erfindung. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich alle Prozentsätze und Mengenangaben auf das Gewicht.

Beispiel 1

Es wurde folgende Zusammensetzung hergestellt:

	Gew. %	
Natrium C ₁₃ - bis C ₁₇ -Paraffinsulfonat	4	
C ₉ - bis C ₁₁ -Alkohol EO 5 : 1	3	30
Ethylenglykolmonobutylether	5	
Parfum(a)	1	
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1,5	
Wasser	Rest	
pH 7,0 ± 0,2	100,0%	35
(a) enthält etwa 2 Gew.-% Terpene.		

Diese Zusammensetzung ist eine stabile klare "homogene" O/W-Mikroemulsion. Um das "Lösungsvermögen" dieser Zusammensetzung für wasserunlösliche Flüssigkeiten zu messen, wurde zu 100 g der Flüssigkeit in einem Becher tropfenweise flüssiges Pentan zugesetzt, bis sich die Zusammensetzung von klar zu trüb veränderte. 18 g Pentan wurden gelöst und die Flüssigkeit blieb klar und homogen. In gleicher Weise konnten, wenn Petrolether (Kp 60–80°C) als wasserunlösliche Flüssigkeit eingesetzt wurde, 15 g in der flüssigen O/W-Mikroemulsion "gelöst" werden, ohne daß es zu einer Phasentrennung kam und die Flüssigkeit trüb wurde.

Darüber hinaus wurde das "Lösungsvermögen" der O/W-Mikroemulsion dieses Beispiels verglichen mit dem Lösungsvermögen einer Zusammensetzung, die identisch war mit der Ausnahme, daß eine gleiche Menge (5%) Natriumcumolsulfonat (Hydrotrop) anstelle des Ethylenglykolmonobutylethers (Cotensid) verwendet wurde, und zwar in einem Test bei dem beiden Zusammensetzungen gleiche Konzentrationen an Heptan einverleibt wurden. Die O/W-Mikroemulsion der Erfindung löste 12,6 g der mit Wasser nicht mischbaren Substanz gegenüber 1,4 g in der das Hydrotrop enthaltenden flüssigen Zusammensetzung.

Bei einem weiteren Vergleichstest, bei dem blaugefärbtes Kochöl (ein fetter Triglyceridschmutz) verwendet wurde, blieb die Zusammensetzung von Beispiel 1 nach Zugabe von 0,2 g des Kochöls klar, wogegen das Kochöl an die Oberfläche der das Sulfonathydrotrop enthaltenden Zusammensetzung schwamm.

Wenn man die Konzentration des Parfums in der Zusammensetzung von Beispiel 1 auf 0,4% verringerte, erhielt man eine beständige O/W-Mikroemulsion. In gleicher Weise erhielt man eine beständige O/W-Mikroemulsion, wenn man die Parfumkonzentration in Beispiel 1 auf 2 Gew.-% und die Konzentration des Cotensids auf 6 Gew.-% erhöhte.

Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt eine typische Formulierung einer "konzentrierten" O/W-Mikroemulsion gemäß Erfindung:

	Gew. %	
Natrium C ₁₃ - bis C ₁₇ -Paraffinsulfonat	20	
C ₉ - bis C ₁₁ -Alkohol EO 5 : 1	15	
Ethylenglykolmonobutylether	20	65
Parfum(a)	15	
Wasser	30	
pH 7,0 ± 0,2		

DE 37 16 526 C 2

Diese konzentrierte Formulierung kann leicht verdünnt werden, beispielsweise auf oder um das 5-fache mit Leitungswasser, wobei man eine verdünnte O/W-Mikroemulsionszusammensetzung erhält. So kann man mit Hilfe der Mikroemulsionstechnologie ein Produkt verfügbar machen, das hohe Konzentrationen an aktiven reinigenden Substanzen und Parfum enthält, den Verbraucher durch Klarheit, Duft und Stabilität stark anspricht und das leicht auf die übliche Anwendungskonzentration ähnlicher flüssiger, speziell für harte Oberflächen geeigneter Allzweckreinigungsmittel verdünnt werden kann, wobei es seine kosmetisch attraktiven Eigenschaften behält.

Natürlich können diese Formulierungen gegebenenfalls ohne weitere Verdünnung verwendet und auch in voller Stärke oder verdünnt zum Reinigen verschmutzter Textilien mit der Hand oder in einer automatischen Waschmaschine eingesetzt werden.

Beispiel 3

Dieses Beispiel beschreibt eine verdünnte O/W-Mikroemulsionszusammensetzung der Erfindung mit einem sauren pH, die ebenfalls eine verbesserte Entfernung von Seifenschaum und Kalkstein und bessere Reinigung von Fettschmutz schafft.

	Gew.-%
Natrium C ₁₃ - bis C ₁₇ -Paraffinsulfonat	0,4
C ₉ - bis C ₁₁ -Alkohol EO 5 : 1	3,0
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1,5
Gemisch aus Bernsteinsäure/Glutarsäure/Adipinsäure (1 : 1 : 1)	5,0
Parfum (b)	1,0
Wasser, geringe Mengen anderer Bestandteile (Farbstoff)	Rest auf 100
pH = 2,5 ± 0,2	
(b) enthält etwa 40 Gew.-% Terpen.	

Beispiel 4

Dieses Beispiel beschreibt eine verdünnte O/W-Mikroemulsionszusammensetzung der Erfindung, in der Magnesiumdodecylbenzolsulfonat das anionische Tensid ist und wobei dieses Tensid in situ gebildet wurde.

	Gew.-%
Magnesiumoxid	0,33
Dodecylbenzolsulfonsäure	5,25
C ₉ - bis C ₁₁ -Alkohol EO 7,5-8 : 1	1,75
Diethylenglykolmonobutylether	4,0
Parfum (a)	1,0
Wasser	Rest auf 100
pH = 7 ± 0,2	

Die obige Zusammensetzung wurde durch Dispergieren von Magnesiumoxid in Wasser und anschließende Zugabe der Dodecylbenzolsulfonsäure unter Rühren hergestellt, wobei man das neutralisierte Sulfonat erhielt. Hierauf wurden nacheinander das nicht-ionische Tensid, das Cotensid und das Parfum zugesetzt, wobei man eine O/W-Mikroemulsionszusammensetzung mit einem pH von 7,0 ± 0,2 erhielt.

Beispiel 5

Es wurden die Zusammensetzungen der Beispiele 1 und 3 hergestellt, wobei man das Magnesiumsulfatheptahydrat durch 0,25 Gew.-% MgO (d. h. eine äquivalente molare Menge) ersetzte und zufriedenstellende O/W-Mikroemulsionszusammensetzungen erhielt.

Beispiel 6

Dieses Beispiel zeigt typische O/W-Mikroemulsionszusammensetzungen gemäß Erfindung, die eine Fettsäure als Schaumdämpfer enthalten:

DE 37 16 526 C 2

	Gew. %		
	A	B	
Natrium C ₁₃ - bis-C ₁₇ -Paraffin-sulfonat	4,0	4,0	5
C ₉ - bis-C ₁₁ -Alkohol EO 5:1	3,0	3,0	10
Magnesiumoxid (MgO)	0,25	0,25	
destillierte Kokosnußölfettsäuren*	0,5	0,5	
Diethylenglykolmono-butylether	5,0	--	15
Ethylenglykolmonobutylether	--	5,0	
Parfum	1,0 (a)	1,0 (c)	20
Farbstoff	0,0015	0,0015	
H ₂ SO ₄	bis pH 6,8±0,2		
Formalin	0-0,2	0-0,2	25
Antioxydationsmittel	0-0,1	0-0,1	
H ₂ O	Rest auf 100		30
*C ₈ - bis-C ₁₈ -Fettsäuren			
(c) enthält etwa 70 Gew. % Terpene.			35

Beispiel 7

Dieses Beispiel zeigt andere typische verdünnte O/W-Mikroemulsionen gemäß Erfindung, die sich besonders für Sprüh- und Wischanwendungen eignen.

	Gew. %		
	A	B	
Natrium C ₁₃ - bis-C ₁₇ -Paraffinsulfonat	4,0	4,0	40
C ₉ - bis-C ₁₁ -Alkohol EO 5:1	3,0	4,0	45
MgO	0,25	0,25	
Diethylenglykolmonobutylether	3,75	--	50
Ethylenglykolmonobutylether	--	3,75	
Parfum	1,0 (d)	1,0 (c)	
H ₂ SO ₄	bis pH 6,8±0,2		55
Formalin	0-0,2	0-0,2	
Antioxydationsmittel	0-0,1	0-0,1	
Wasser	Rest auf 100		60
(d) enthält, bezogen auf das Gewicht, etwa 43% d-Limonen, 10% Grapefruitöl und 6% andere Terpene.			65

Beispiel 8

Die Zusammensetzung von Beispiel 7A wurde erneut hergestellt mit der Aufnahme, daß die Bestandteile Formalin

DE 37 16 526 C 2

und Antioxydationsmittel weggelassen wurden; die Reinigungseigenschaften dieser Zusammensetzung wurden mit einer identischen Zusammensetzung verglichen, in welcher der Gehalt an 1% Parfum durch 1% Wasser ersetzt wurde.

Die Reinigungsleistung wurde mit einem Fettschmutzentfernungstest geprüft. In dem Fettschmutzentfernungstest wurden weiße Formica-Fliesen (15 cm × 15 cm) mit einer Chloroformlösung besprüht, die 5% Kochfett, 5% gehärteten Talg und eine zur Sichtbarmachung des Films ausreichende Menge eines öllöslichen Farbstoffs enthielt. Nachdem man die Fliesen während etwa einer 1/4 Stunde bei Zimmertemperatur (24°C) trocknen ließ, wurden sie in eine Gardner-Waschmaschine gegeben, die mit zwei Celluloseschwämmen (5 cm × 5 cm × 5 cm) ausgestattet war. Man pipettierte 2,5 g der zu prüfenden Reinigungsflüssigkeit auf die Schwämme und bestimmte die zur Entfernung des Fettfilms erforderliche Strichzahl. Die Produkte wurden paarweise bewertet, mit jeder Zusammensetzung wurden gewöhnlich sechs gleiche Versuche durchgeführt. Eine Verschiedenheit der Wirkung der Produkte wurde angenommen, wenn die mittlere Strichzahl jedes Produkts um mindestens fünf (5) Striche abwich.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle A unten zusammengestellt:

Tabelle A

Formulierung	Mittlere Strichzahl
Beispiel 7-A	25
Beispiel 7-A ohne Parfum	48

Die Ergebnisse in Tabelle A zeigen deutlich, daß die Anwesenheit von 1 Gew.-% Parfum in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung die zur Reinigung erforderliche Strichzahl um fast 50%, d. h.

$$\frac{48-25}{48} = 23/48 \times 100\%$$

oder 48% verringerte. Ein solches Ergebnis ist wahrhaftig überraschend.

Beispiel 9

Dieses Beispiel zeigt, daß das Cotensid in der Formulierung der Erfindung keinen Beitrag zur Fettentfernung leistet. Der in Beispiel 8 beschriebene Reinigungsrest wurde wiederholt, wobei die O/W-Mikroemulsion von Beispiel 7-A angewandt wurde sowie eine identisch hergestellte Zusammensetzung mit der Ausnahme, daß der Diethylenglykolmonobutylether durch eine gleiche Menge Wasser ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle B zusammengestellt.

Tabelle B

Formulierung	Mittlere Strichzahl
Beispiel 7-A	25
Beispiel 7-A ohne Cotensid	20

Die vorhergehenden Ergebnisse zeigen eindeutig, daß das Cotensid zur Fettentfernung keinen Beitrag leistet, doch ist die Zusammensetzung ohne Cotensid nach der Herstellung opak und "von selbst getrübt". Außerdem waren bei Wiederholung des Tests unter Anwendung von Parfum (a) mit einem Gehalt an 2% Terpenen anstelle des 60% Terpene enthaltenden Parfums in Beispiel 7-A 25 Striche zum Reinigen bei der Zusammensetzung von Beispiel 7-A und der Zusammensetzung ohne Cotensid erforderlich. Bei einer zusätzlichen Abänderung des Versuchs unter Anwendung von 1 Gew.% eines Parfums mit einem Gehalt an 70% Terpenen (Parfum c) in der Zusammensetzung von Beispiel 7-A waren 25 Striche für diese Zusammensetzung erforderlich und 20 Striche für die Zusammensetzung ohne Cotensid. Somit zeigen die Vergleichsversuche, daß das Cotensid nicht als ein fettentfernendes Lösungsmittel in den Mikroemulsionszusammensetzungen der Erfindung fungiert.

Bei einem weiteren Vergleich der Zusammensetzung von Beispiel 7-A und einer identischen Zusammensetzung mit der Ausnahme, daß der Diethylenglykolmonobutylether (DEGMBE), d. h. das Cotensid, durch eine äquivalente Gewichtsmenge eines 1/1/1/-Gemischs von Succinsäure /Glutarsäure /Adipinsäure ersetzt wurde, erhielt man die folgenden Ergebnisse:

Formulierung	Mittlere Strichzahl
Beispiel 7-A	25
Beispiel 7-A mit Mischung der Disäuren anstelle von DEGMBE	25

Die obigen Vergleiche zeigen ebenfalls, daß die Fähigkeit zur Fettentfernung der O/W-Mikroemulsionen der Erfindung auf dem "Lösungsvermögen" der Mikroemulsion per se beruht und nicht auf der An- oder Abwesenheit eines fettlösenden Lösungsmittels, da ähnliche Ergebnisse mit anderen Parfums erzielt werden, die im wesentlichen keine Terpene enthalten sowie mit Parfums, die 60 und 70 Gew.-% Terpene enthalten.

DE 37 16 526 C 2

Beispiel 10

Um die Fähigkeit der Zusammensetzungen der Erfindung zur Solubilisierung von Ölsäureschmutz zu zeigen, wurden die folgenden Zusammensetzungen unter Anwendung des Tests für das "Lösungsvermögen" von Beispiel 1 verglichen:

Bestandteil	Gew. %				
	10A	10B	10C	10D	
Natrium C ₁₃ - bis-C ₁₇ - Paraffinsulfonat	4,0	4,0	4,0	4,0	10
C ₉ - bis-C ₁₁ -Alkohol EO 5:1	3,0	3,0	3,0	3,0	
Diethylenglykolmono- butylether	4,0	4,0	--	--	15
Magnesiumoxid	0,25	0,25	0,25	0,25	
Natriumcumolsulfonat	--	--	4,0	4,0	20
Parfum (a)	1,0	0,4	1,0	0,4	
Wasser	Rest auf 100				

Das Lösungsvermögen von 100 g dieser Zusammensetzungen ist in der folgenden Tabelle C angegeben.

Tabelle C

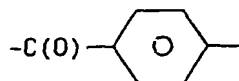
Formulierung	Gelöste Oleinsäure in g	
10A	6	
10B	7	30
10C	1,2	
10D	1,2	

Aus den vorstehenden Vergleichen geht hervor, daß die verdünnte O/W-Mikroemulsionszusammensetzung 5 mal mehr Oleinsäure löst als eine Zusammensetzung, die keine Mikroemulsion ist und Cumolsulfat (Hydrotrop) anstelle des Cotensids enthält.

Kurz gefaßt betrifft die Erfindung verbesserte Mikroemulsionszusammensetzungen, die ein anionisches Tensid, eines der angegebenen Cotenside, einen Kohlenwasserstoffbestandteil und Wasser enthalten, wobei ein wasserunlösliches, wohlriechendes Parfum als Kohlenwasserstoffbestandteil in einer ausreichenden Menge verwendet wird, um entweder eine verdünnte O/W-Mikroemulsionszusammensetzung mit einem gewichtsbezogenen Gehalt von 1 bis 10% eines anionischen Tensids, 2 bis 10% Cotensid, 0,4 bis 10% Parfum und als Rest Wasser oder eine konzentrierte Mikroemulsionszusammensetzung mit einem gewichtsbezogenen Gehalt an 18 bis 65% anionischem und nichtionischem Tensid, 2 bis 30% Cotensid, 10 bis 50% Parfum und als Rest Wasser zu bilden, welche beim Verdünnen mit Wasser die verdünnte O/W-Mikroemulsionszusammensetzung liefert.

Patentansprüche

1. Stabile Öl-in-Wasser-Mikroemulsion, aus
 - 1- bis 10 Gew.-% wasserlöslichem anionischem Tensid oder 2-20 Gew.-% eines Gemisches aus wasserlöslichem anionischen und wasserlöslichem nichtionischen Tensid
 - 2-10 Gew.-% eines Cotensids ausgewählt aus der Gruppe von
 - Polypropylenglykolethern,
 - Monoalkylethern und Estern von Ethylenglykol oder Propylenglykol der Formeln RO(X)_nH und R₁O(X)_nH, worin R C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet, R₁ für eine C₂- bis C₄-Acylgruppe steht, X (CH₂CH₂O) oder (CH₃CHCH₂O) bedeutet und n eine Zahl von 1 bis 4 ist,
 - aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül,
 - C₉- bis C₁₅-Alkyletherpolyethoxycarbonsäuren der Strukturformel R(OC₂H₄)_rOX COOH, worin R C₉- bis C₁₅-Alkyl darstellt, n eine Zahl von 4 bis 12 bedeutet und X für -CH₂-, -C(O)R₁- und/oder



steht wobei R₁ eine C₁- bis C₃-Alkylengruppe ist und die anionische Carboxylatform nicht anwesend ist, und Mono-, Di- und Triethylphosphat, 0,4 bis 10 Gew.-% von nicht wasserlöslichem, 0 bis 80 Gew.-% Terpene enthaltendem, duftendem Parfum, und

– Wasser, sowie
gegebenenfalls anorganischem oder organischem Salz eines mehrwertigen Metalls,
wobei keine Builder oder Solubilisierungsmittel vorhanden sind.

2. Stabile konzentrierte Öl-in-Wasser-Mikroemulsion, aus

10- bis 35 Gew.-% wasserlöslichem anionischem Tensid oder 18 bis 65 Gew.-% eines Gemisches aus wasserlöslichem anionischen und wasserlöslichem nichtionischen Tensid

– 2–30 Gew.-% eines Cotensids ausgewählt aus der Gruppe von

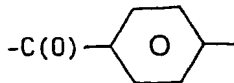
Polypropylenglykolethern,

Monoalkylethern und Estern von Ethylenglykol oder Propylenglykol der Formeln $RO(X)_nH$ und $R_1O(X)_nH$,

worin R C_1 - bis C_4 -Alkyl bedeutet, R_1 für eine C_2 - bis C_4 -Acylgruppe steht, X (CH_2CH_2O) oder (CH_2CHCH_2O) bedeutet und n eine Zahl von 1 bis 4 ist,

aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül,

C_9 - bis C_{15} -Alkyletherpolyethenoxycarbonsäuren der Strukturformel $R(OC_2H_4)_nOXCOOH$, worin R C_9 - bis C_{15} -Alkyl darstellt, n eine Zahl von 4 bis 12 bedeutet und X für $-CH_2-$, $-C(O)R_1-$ und/oder



steht wobei R_1 eine C_1 - bis C_3 -Alkylengruppe ist und die anionische Carboxylatform nicht anwesend ist, und Mono-, Di- und Triethylphosphat,

– 10 bis 50 Gew.-% von nicht wasserlöslichem, 0 bis 80 Gew.-% Terpene enthaltendem, duftendem Parfum, und

– Wasser, sowie

gegebenenfalls anorganischem oder organischem Salz eines mehrwertigen Metalls,
wobei keine Builder oder Solubilisierungsmittel vorhanden sind.

3. Stabiles, klares, für harte Oberflächen geeignetes Allzweckreinigungsmittel mit besonderer Wirksamkeit bei Entfernung von öligem und fettigen Schmutz in Form einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion (O/W), dadurch gekennzeichnet, daß es eine Mikroemulsion gemäß Anspruch 1 umfaßt.

4. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 8 Gew.-% eines wasserlöslichen nicht-ionischen Tensids enthält.

5. Reinigungsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 6% des anionischen Tensids und etwa 2 bis 6% des nicht-ionischen Tensids enthält.

6. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem ein Salz eines mehrwertigen Metallkations in einer ausreichenden Menge enthält, um 0,5 bis 1,5 Äquivalente des Kations je Äquivalent des anionischen Tensids verfügbar zu machen.

7. Reinigungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,9 bis 1,1 Äquivalente des Kations je Äquivalent anionischem Tensid enthält.

8. Reinigungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige Metallkation Magnesium oder Aluminium ist.

9. Reinigungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige Salz Magnesiumoxid oder Magnesiumsulfat ist.

10. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem eine C_8 - bis C_{22} -Fettsäure oder eine Seife dieser Fettsäure enthält.

11. Reinigungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 3 bis 7 Gew.-% des Cotensids und etwa 0,6 bis etwa 2,0 Gew.-% des Parfums enthält.

12. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Glykolether aus der Gruppe aus Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Polypropylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 200 bis 1000 und Propylenglykoltertiärbutylether ist.

13. Reinigungsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Glykolether Ethylenglykolmonobutylether oder Diethylenglykolmonobutylether ist.

14. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Cotensid eine aliphatische C_3 - bis C_6 -Carbonsäure der Gruppe aus Acrylsäure, Propionsäure, Glutarsäure, Mischungen von Glutarsäure und Bernsteinsäure und Adipinsäure sowie Mischungen beliebiger der vorhergehenden Säuren ist.

15. Reinigungsmittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Carbonsäure ein Gemisch von Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure ist.

16. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das anionische Tensid ein C_9 - bis C_{15} -Alkylbenzolsulfonat oder ein C_{10} - bis C_{20} -Alkansulfonat ist und daß das nicht-ionische Tensid ein Kondensationsprodukt von C_8 - bis C_{22} -Alkanol mit etwa 2 bis 30 Molen Ethylenoxid je Mol Alkanol oder ein Kondensationsprodukt eines C_{10} - bis C_{16} -Alkanols mit einem Heterogemisch von Ethylenoxid und Propylenoxid in einem Molverhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid von 1 : 1 bis 4 : 1 ist, wobei das Gesamtgewicht an Alkylenoxid 60 bis 85% des Kondensationsproduktes ausmacht.

17. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf das Gewicht, 2 bis 6% des anionischen Tensids, 2 bis 6% des nicht-ionischen Tensids, 3 bis 7% eine Cotensids der Gruppe der wasserlöslichen Glykolether und aliphatischen ein- und zweibasischen C_3 - bis C_6 -Carbonsäuren, 0,6 bis 2% eines höchstens etwa 70% Terpenöl aufweisenden Parfums; und 0,5 bis 1,5 Äquivalente eines Magnesiumsalzes je Äquivalent anionischem Tensid sowie 79 bis 92,4% Wasser enthält.

18. Reinigungsmittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Parfum höchstens etwa 40% Terpenöl

DE 37 16 526 C 2

enthält.

19. Konzentriertes flüssiges Reinigungsmittel in Form einer sauren oder neutralen, klaren, stabilen, builder- und solibilisierungsmittelfreien Mikroemulsion, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus einer Mikroemulsion gemäß Anspruch 2 besteht.

20. Reinigungsmittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen, bezogen auf das Gewicht, aus etwa 12 bis 28% anionischem Tensid, etwa 10 bis 20% nicht-ionischem Tensid, etwa 4 bis 15% des Co-tensids, etwa 25 bis 45% Parfum und etwa 22 bis 40% Wasser besteht.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -